

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-204289  
 (43)Date of publication of application : 10.09.1986

(51)Int.CI. C09K 3/10  
 C08K 5/00  
 C08K 5/16  
 C08L 71/02  
 // (C08K 5/00  
 C08K 5:17  
 C08K 5:04 )

(21)Application number : 60-045669  
 (22)Date of filing : 06.03.1985

(71)Applicant : SUNSTAR GIKEN KK  
 (72)Inventor : IWAMOTO YASUYOSHI  
 MIKAWA TAKANOBU  
 SASAYA SHIGEO

## (54) MOISTURE-CURABLE SEALING MATERIAL COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** The title sealing composition that is obtained by adding a reaction product or mixture of a specific amino compound and a carbonyl compound to a specific polyoxyalkylene ether main-chain polymer composition, thus showing high adhesion with low modulus.

**CONSTITUTION:** The objective sealing composition is prepared by adding usually 0.05W5wt% of a reaction product or a mixture of (A) a primary and/or secondary amine with (B) a carbonyl compound to a composition of polymers mainly containing polyoxyalkylene ether bearing hydrolyzable silicon groups on their molecular terminals. The component A is preferably a reaction product between an aminoalkoxysilane and an epoxyalkoxysilane, while component B is preferably a  $\beta$ -dicarbonyl compound bearing an active methylene.

**USE:** Sealing material for building joints.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-204289

⑬ Int.CI.	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)9月10日
C 09 K 3/10		Z-2115-4H	
C 08 K 5/00		6847-4J	
		6847-4J	
C 08 L 5/16		7019-4J	
C 08 L 71/02			
//C 08 K 5/00		6847-4J	
5:17		6847-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
5:04)			

## ⑮ 発明の名称 濡気硬化性シーリング材組成物

⑯ 特 願 昭60-45669  
 ⑰ 出 願 昭60(1985)3月6日

⑱ 発明者 岩本 康良 高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
 ⑲ 発明者 三川 孝信 高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
 ⑳ 発明者 笹谷 茂生 高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
 ㉑ 出願人 サンスター技研株式会社 高槻市明田町7番1号  
 ㉒ 代理人 弁理士 青山 篤 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

濡気硬化性シーリング材組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 分子末端に加水分解性珪素基を有するポリオキシアルキレンエーテル主鎖重合体を成分とする組成物において、第1級および/または第2級アミノ基を有するアミノ化合物とカルボニル化合物との反応生成物乃至混合物を配合したことを特徴とする濡気硬化性シーリング材組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は濡気硬化性シーリング材組成物、更に詳しくは、特に低モジュラスでしかも接着性に優れたシーリング材組成物に関する。

既来技術と解決すべき問題点

従来より、分子末端に加水分解性珪素基を有するポリエーテル主鎖重合体からなる、塗装目地の水密、気密をするための濡気硬化性シーリング材、いわゆる変成シリコーンシーリング材が知られて

いる。しかしながら、塗装目地用シーリング材は伸縮変動に追随するように、伸度が大きく、モジュラスが低くて耐久性の優れるものが機能上要求されており、また、プライマー処理をすることなく、下地に対して荷物に接着する優れた接着性のものが要求されている。

そこで、本発明者は、かかる要望に鑑み検討を行ったところ、上記変成シリコーンシーリング材において特定のアミノ化合物とカルボニル化合物との反応生成物乃至混合物を配合すれば、所望の塗装目地用シーリング材として有用な組成物がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の構成と効果

すなわち、本発明は、分子末端に加水分解性珪素基を有するポリオキシアルキレンエーテル主鎖重合体を成分とする組成物において、第1級および/または第2級アミノ基を有するアミノ化合物とカルボニル化合物との反応生成物乃至混合物を配合したことを特徴とする濡気硬化性シーリング

材組成物を提供するものである。

本発明における分子末端に加水分解性珪素基を有するポリオキシアルキレンエーテル主鎖重合体は特開昭50-156599号公報、特開昭52-73998号公報に詳しく開示されており、例えば、維詔化学工業(株)から「MS ポリマー」名の市販品を入手することができる。

本発明に用いる第1級および/または第2級アミノ基を有するアミノ化合物としては、モノエチルアミン、ジエチレンアミン、プロピルアミン、モノメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン、アルコキシプロピルアミン、アリルアミンなどの脂肪族アミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、 $\alpha$ -アミノ安息香酸、キシリレンジアミンなどの芳香族アミン、および1,8- $\rho$ -メンタンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロセキシルアミン)、

アミド樹脂、ポリアルキルエーテルアミンなどを挙げることができる。特に望ましいのはアミノアルコキシランとエポキシアルコキシランとの反応生成物、またはアミノアルコキシランとエポキシ樹脂との反応生成物乃至混合物などである。上記エポキシ樹脂としてはビスフェノール型の液状のものが望ましいが、環状脂肪族型、ノボラック型、グリジルエステル型、ポリグリコール型なども使用することができる。

本発明に用いるカルボニル化合物としては公知のものが含まれ、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 $\alpha$ -ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジブロピルケトン、ジイソブ

1.3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン等の通常のアミン化合物、更にアルコキシシリル基含有のアミン化合物(アミノアルコキシラン)[N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\alpha$ -アミノプロピルジメトキシシラン等]及び前記アミノアルコキシランの過剰量とエポキシアルコキシラン[ $\alpha$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン等]との反応生成物、アミノアルコキシランとエポキシ樹脂との反応生成物、及びポリ

ビルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類、および式:



[式中、R'およびR'は同一または異なるてそれぞれ炭素数1~16個のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘプチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ヘキサデシルなど)、炭素数6~12個のアリール基(例えばフェニル、トリル、ヘキシル、ナフチルなど)、または炭素数1~4個のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブロキシなど)を意味する]

で示される $\beta$ -ジカルボニル化合物(例えばアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなど)が挙げられる。これらのうち、活性メチレン基を有する $\beta$ -ジカルボニル化合物がとくに好ましい。

上記アミノ化合物とカルボニル化合物との反応は通常のアミンとアルデヒドまたはケトンとの脱

水結合反応と同じ条件下に行なわれ、例えば吸水剤存在下にまたは加熱還流下に水分を留去させながら行なわれる。さらに具体的には、アミノ化合物と化学量論的にはほぼ当量または過剰量のカルボニル化合物(ただし、 $\beta$ -ジカルボニル化合物の場合は2個のケト基中1個が反応)をトルエン、キシレン、ベンゼンなどの適当な有機溶媒中モレキュラーシーブ、無水硫酸マグネシウムなどの吸水剤を添加して攪拌しながら室温または加熱下に反応させる。

以上のようにして得られるアミノ化合物とカルボニル化合物の反応生成物(アミノ基ブロックアミン化合物)乃至混合物は前記重合体を成分とする組成物において、通常0.05~5%(重量%、以下同様)を配合するものであり、望ましくは0.1~3.0%である。該反応生成物は、空気中の水分および水蒸気によって加水分解してもとのアミノ化合物とカルボニル化合物に戻るため、該重合体の加水分解によるシラノール縮合反応を促進させることができるとし、低モジュラスになって、

用される。これら縮合触媒の量は前記重合体に対し、0~10%で使用するのが好ましい。加水分解性基としてアルコキシ基が使用される場合には、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、縮合触媒を使用する事が好ましい。この場合、縮合触媒としては錫のカルボン酸塩が特に好ましい。

本発明における重合体(珪素含有ポリエーテル重合体)は、種々の充填剤を配合する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤;炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜塩基、水添ヒマシ油およびシラスバルーンなどの如き充填剤;石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カル

シウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛などから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル重合体100部(重量部、以下同様)に対し1~10部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。しかし耐久性の向上につながる。また、前記アミノアルコキシランや、アミノアルコキシランとエポキシ樹脂またはエポキシアルコキシランとの反応生成物のアミノ化合物とか、 $\beta$ -ジカルボニル化合物のような特殊なカルボニル化合物を用いることによって、ガラス、プラスチック板、金属、塗装鋼板などに対する接着性を向上させることができる。該反応生成物の配合量が0.05%未満では所望の物性と接着性が得られないし、5%を越えて配合しても所望の効果が得られなく、物性が低下する傾向にある。

また本発明の組成物を硬化させるにあたっては、シラノール縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒を使用する場合は、アルキルチタン酸塩:有機珪素チタン酸塩;オクチル酸塩、ジブチル錫ラウレートおよびジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレートなどの如きカルボン酸の金属塩;ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどの如きアミン酸;ならびに他の酸性触媒および堿基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が有効に使

シウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛などから選ばれる充填剤を珪素末端ポリエーテル重合体100部(重量部、以下同様)に対し1~10部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。又、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を珪素含有ポリエーテル重合体100部に対し5~200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種のみで使用してもよいし、2種以上混合してもよい。

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。該可塑剤としては、一般によく使用されている、例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類;アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪

## 特開昭61-204289 (4)

族2 塩基酸エステル類:ジエチレングリコールジベンゾエート、ベンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類;オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類;リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エ斯特類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類;塩素化パラフィンなどの可塑剤が单独又は2種以上の混合物の形で任意に使用出来る。可塑剤量は、珪素含有ポリエーテル重合体100部に対し0~100部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。本発明における配合組成物では充填剤、可塑剤、結合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの如き接着付与剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などの如き添加剤も任意に使用される事も含まれる。

本発明組成物においては、1液組成物および2液組成物のいずれも可能である。2液組成物として使用する場合には、例えば珪素含有ポリエーテ

去し、アミノ基ブロックアミン化合物のトルエン溶液を得る。この溶液は有効成分含量22%であり、乾燥状態で保存する。

次いで、下記配合組成成分を混合攪拌して温氣硬化性シーリング材組成物を調製する。

### 成分

珪素含有ポリエーテル重合体(MSP-20A、	
穂瀬化学工業(株)製)	…45部
ジオクチルフタレート	…10部
上記アミノ基ブロックアミン化合物溶液	…3.0部
炭酸カルシウム	…45部
酸化チタン	…3.5部
ジブチルジラウレート	…0.5部
無水シリカ粉	…1.0部

### 実施例2

#### アミノ基ブロックアミン化合物の製造

7-アミノプロピルトリエトキシシラン22.1部と7-アグリシドキシプロピルトリメトキシシ

ル重合体、アミノ基ブロックアミン化合物、充填剤および可塑剤から成る成分と充填剤、可塑剤および結合触媒からなる成分とにわけ、使用直前に両成分を混合し使用すれば良好な結果が得られる。1液組成物として使用する場合には、珪素含有ポリエーテル重合体、アミノ基ブロックアミン化合物、充填剤、可塑剤および結合触媒を充分脱水乾燥してから水分非存在下で混合し、カートリッジなどに保存しておけば保存安定性良好な1液組成物として使用可能である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

### 実施例1

#### アミノ基ブロックアミン化合物の製造

乾燥窒素ガスで置換した反応タンクに、脱水トルエン150部、N-(β-アミノエチル)-7-アミノプロピルトリメトキシシラン22.2部および吸水剤としてモレキュラーシーブ15部を加え、室温にて攪拌下アセチルアセトン20部を徐々に加え、添加終了後、さらに4時間室温にて攪拌下で反応させる。反応終了後、吸水剤を吸引沪

ラン7.03部(モル比、1:0.3)を脱水トルエン150部中に加え、攪拌下に50℃で数時間加熱反応させて未反応アミノ基およびイミノ基を有するアミノアルコキシシランを含む混合物を得る。

上記混合物179.13部のトルエン溶液にモレキュラーシーブ15部を加え、これに攪拌下にアセト酢酸エチル26部を室温で滴下し、この混合物を室温で6時間攪拌して反応させアミノ基ブロックアミン化合物溶液を得る。

次いで、かかるアミノ基ブロックアミン化合物溶液を用いる以外は、実施例1と同様にして温氣硬化性シーリング材組成物を調製する。

### 実施例3

#### アミノ基ブロックアミン化合物の製造

1,8-p-メンタンジアミン170gとイソブチルアルデヒド260gを実施例1と同様に、脱水縮合反応および溶媒除去を行なってアミノ基ブロックアミン化合物溶液を得る。

次いで、かかるアミノ基ブロックアミン化合物溶液を用いる以外は、実施例1と同様にして温氣

硬化性シーリング材組成物を調製する。

実施例4

アミノ基ブロックアミン化合物の製造

1,8-*p*-メンタンジアミン17.0部とマロン酸ジメチル26.4部を実施例1と同様に、脱水縮合反応および溶媒除去を行なってアミノ基ブロックアミン化合物溶液を得る。

次いで、かかるアミノ基ブロックアミン化合物溶液を用いる以外は、実施例1と同様にして湿気硬化性シーリング材組成物を調製する。

実施例5

エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エピコート828)22.8部と*γ*-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン22.2部を50℃で24時間反応させた反応生成物乃至混合物45.0部と、アセチルアセトン20.0部を実施例1のブロックアミノ化合物の製造と同様にして反応に供する。

次いで、得られる反応生成物を用い実施例1と同様にして湿気硬化性シーリング材組成物を調製

する。

比較例

実施例1の湿気硬化性シーリング材組成物の配合において、アミノ基ブロックアミン化合物溶液の代わりにエポキシ樹脂(エピコート828)を使用してシーリング材組成物を調製する。

試験例

実施例1～5及び比較例で調製した湿気硬化性シーリング材をはくり紙上で約2.0mm厚さとなるようシート化して、20℃で2週間養生硬化させた後、JISK6301Kに準ずるダンベル物性試験に供し、初期物性と耐水(14日間水浸漬)、耐熱(80℃/14日間熱老化)後の物性(抗張力(T.S)、100%モジュラス(100%M)、900%モジュラス(300%M)、伸び(Elong))を測定する。またJIS A5758に準じアルミニウム板とガラス板を使用してH型試験片を作成し、20℃で2週間養生硬化後、引張接着試験を行なった。結果を表-1に示す。

表-1

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5		
<b>ダンベル物性</b>							
(初期物性)							
100% M(kg/cm <sup>2</sup> )	4.5	3.8	4.1	4.2	3.2	5.2	
300% M(kg/cm <sup>2</sup> )	6.4	6.4	5.7	5.8	4.8	8.3	
T.S(kg/cm <sup>2</sup> )	8.1	8.3	8.0	8.6	7.5	8.7	
Elong(%)	450	520	490	490	550	400	
<b>(耐水性)</b>							
100% M(kg/cm <sup>2</sup> )	4.3	3.8	4.1	4.1	3.3	5.2	
300% M(kg/cm <sup>2</sup> )	6.2	4.9	5.5	5.7	4.8	7.9	
T.S(kg/cm <sup>2</sup> )	7.5	7.8	7.3	8.2	7.3	8.8	
Elong(%)	460	510	470	500	530	410	
<b>(耐熱性)</b>							
100% M(kg/cm <sup>2</sup> )	4.8	4.1	4.2	4.4	3.5	5.5	
300% M(kg/cm <sup>2</sup> )	7.0	5.9	6.2	6.1	5.8	8.2	
T.S(kg/cm <sup>2</sup> )	9.2	9.0	8.8	9.0	8.6	9.7	
Elong(%)	420	505	450	460	540	370	
引張試験[50% M(kg/cm <sup>2</sup> )]	3.2	2.7	2.9	2.9	2.3	4.1	
破断時の強度(kg/cm <sup>2</sup> )	6.8	6.8	6.9	6.2	5.2	6.6	
破断時の伸び(%)	390	450	480	420	480	320	
破断状況	CF	CF	CF	CF	CF	AF	